

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2014/177745 A1

(43) Fecha de publicación internacional
6 de noviembre de 2014 (06.11.2014) **WIPO | PCT**

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
C01B 33/22 (2006.01) *C01B 33/36* (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2014/070375
- (22) Fecha de presentación internacional:
29 de abril de 2014 (29.04.2014)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P201330615 29 de abril de 2013 (29.04.2013) ES
- (71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).
- (72) Inventores: **RUIZ GARCÍA, Cristina**; Instituto De Ciencia De Materiales De Madrid (ICMM), C/ Sor Juana Ines de La Cruz, 3, E-28049 Madrid (ES). **ARANDA GALLEGO, Pilar**; Instituto De Ciencia De Materiales De Madrid (ICMM), C/ Sor Juana Ines de La Cruz, 3, E-28049 Madrid (ES). **MOREIRA MARTINS FERNANDES, Francisco Miguel**; Instituto De Ciencia De Materiales De Madrid (ICMM), C/ Sor Juana Ines de La Cruz, 3, E-28049 Madrid (ES).
- (74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING XEROGELS OF SEPIOLITE, PRODUCTS OBTAINED AND USE

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE XEROGELAS DE SEPIOLITA, PRODUCTOS OBTENIDOS Y UTILIZACIÓN

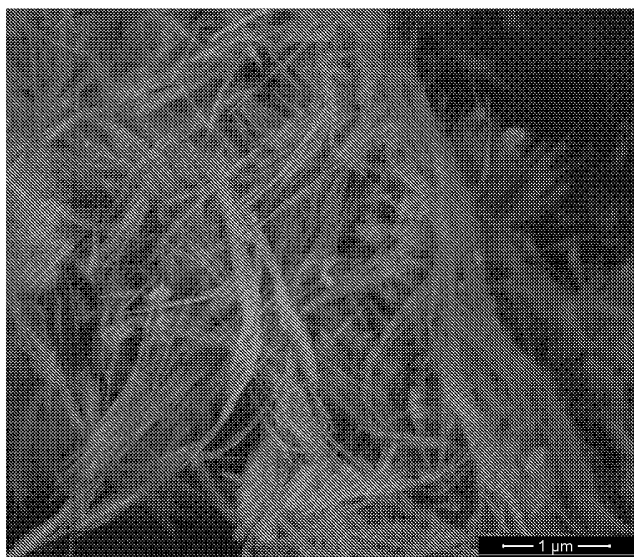


Figura 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing xerogels of sepiolite, that can generate highly viscous products. Xerogels are solids resulting from the drying of gels by means of elimination of the liquid in which have formed. The invention thus relates to the method for the deagglomeration of the sepiolite fibres by means of sonomechanical treatment by ultrasound irradiation in such a way as to form a gel which, once dried, produces a xerogel which is redispersible in water and other polar means in order to generate very viscous, stable and homogeneous suspensions.

(57) Resumen: El objeto de la presente invención es un procedimiento de preparación de xerogeles de sepiolita capaces de generar productos altamente viscosos. Se denominan xerogeles a aquellos sólidos que resultan del secado de geles mediante eliminación del líquido en que se han formado. La presente invención se refiere por lo tanto al procedimiento de desaglomeración de las fibras de sepiolita mediante tratamiento sonomecánico por irradiación de ultrasonidos de manera que forme un gel, que una vez secado produzca un xerogel redispersable en agua y otros medios polares para generar suspensiones muy viscosas, estables y homogéneas.

WO 2014/177745 A1

WO 2014/177745 A1



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE XEROGELES DE SEPIOLITA,
PRODUCTOS OBTENIDOS Y UTILIZACIÓN.

OBJETO DE LA INVENCION

5

Constituye el objeto de la presente invención un procedimiento de preparación de xerogeles de sepiolita capaces de generar coloides altamente viscosos, caracterizado por una primera etapa de irradiación ultrasónica para lograr dispersiones de sepiolita en presencia de agua y una segunda etapa de secado para generar los xerogeles que posteriormente mediante aplicación de cizalla sean capaces de desarrollar suspensiones coloidales de elevada viscosidad fundamentalmente en medio acuoso.

Se denominan xerogeles aquellos sólidos que resultan del secado de geles mediante eliminación del líquido en que se han formado. La presente invención se refiere por lo tanto al procedimiento de desaglomeración de las fibras de sepiolita mediante tratamiento sonomecánico por irradiación de ultrasonidos de manera que forme un gel, que una vez secado produzca un xerogel redispersable en agua y otros medios polares para generar suspensiones muy viscosas, estables y homogéneas. La viscosidad desarrollada por estos xerogeles de sepiolita depende entre otros factores del procedimiento de secado, de la cizalla aplicada en la redispersión o de la presencia de aditivos en dicho xerogel o incorporados a la dispersión. La presente invención también hace referencia al uso de dichos xerogeles de sepiolita para producir coloides de elevada viscosidad y muy estables con el tiempo que pueden ser empleados como espesantes de líquidos de elevada polaridad, en aplicaciones como pinturas y recubrimientos, aditivos de polímeros, composites, cementos y morteros, formación de nanocomposites y heteroestructuras inorgánicas por asociación a nanopartículas, así como su empleo en el atrapamiento y formulación de especies bioactivas, tóxicas o contaminantes para su liberación controlada o su inmovilización e inertización.

ESTADO DE LA TECNICA

La sepiolita es un mineral cuya composición química ideal es la de un silicato de magnesio hidratado, que pertenece junto a la palygorskita (también conocida con el nombre de atapulgita) al grupo de arcillas fibrosas (E. Galán y A. Singer, eds. *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A New Outlook on these Nanomaterials*, Elsevier, Oxford, 2011). En efecto, observada por microscopía electrónica o de fuerzas atómicas la sepiolita se presenta como haces de fibras de longitud variable dependiendo de su procedencia, siendo generalmente inferior a 20 micrómetros de longitud. Aunque son poco frecuentes, ciertos tipos de sepiolita contienen fibras que pueden llegar a alcanzar dimensiones de milímetros e incluso de centímetros de longitud. La dispersabilidad en agua de las sepiolitas, que es de gran interés con vista a múltiples aplicaciones, se consigue mediante disminución del grado de aglomeración natural de las mencionadas fibras. Es sabido que la molienda en seco o en húmedo de minerales, incluyendo las arcillas, es un procedimiento generalizado que provoca una reducción del tamaño de partícula y que por tanto es de gran utilidad para favorecer su dispersabilidad en agua. En el caso de la sepiolita, estos procesos de molienda son especialmente importantes debido a que las fibras que la conforman se encuentran formando madejas que hacen difícil su disgregación y dispersión en agua para formar geles estables.

Los procedimientos de molienda en este mineral aplicada a muestras humectadas favorecen la desaglomeración, pudiéndose preparar de esta manera sepiolita de grado reológico capaz de producir suspensiones muy viscosas a concentraciones relativamente bajas si se compara con otras arcillas, como se recoge en las patentes ES8505893, ES8506358, ES8505894 y EP0170299. La presente invención sustituye la etapa de molienda y desaglomeración en húmedo de las patentes antes mencionadas por un tratamiento de irradiación ultrasónica. Como es sabido, los tratamientos mediante irradiación ultrasónica, en adelante ultrasonidos, representan una alternativa eficaz para la reducción del tamaño de partícula y desaglomeración

de distintos minerales que suponen ventajas en ahorro de tiempo y energía frente a la molienda de tipo convencional. Estos métodos se han aplicado anteriormente a minerales arcillosos tanto de tipo laminar como fibroso como es el caso de la sepiolita. En el primer caso los ultrasonidos pueden producir

5 deslaminación y rotura de láminas del filosilicato manteniendo la estructura cristalina básica (L.A. Perez-Maqueda, F. Franco, M.A. Avilés, J. Poyato, J.L. Perez-Rodriguez, *Clays and ClayMinerals* 51 (2003) 701–708; J.L. Pérez-Rodríguez, A. Wiewióra, J. Drapala, L.A. Pérez-Maqueda, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 61–67). En el caso de arcillas fibrosas

10 como la sepiolita, el tratamiento con ultrasonidos da lugar a la desaglomeración de las madejas de fibras formando geles estables cuando se aplica la radiación ultrasónica del mineral en medio acuoso, que por un procedimiento de secado lento a 65°C pueden procesarse dando lugar a bloques compactos (T.C. Simonton, S. Komarneni, R. Roy, *Applied Clay Science* 3 (1988) 165–176). Se

15 ha observado que estos geles son estables en un amplio rango de pH, aunque las propiedades reológicas pueden variar debido fundamentalmente a fenómenos de lixiviación de iones magnesio (M. Çinar, M.F. Can, E. Sabah, C. Karagüzel, M.S. Çelik, *Applied Clay Science* 42 (2009) 422–426). El proceso de desaglomeración de arcillas fibrosas por ultrasonidos es una técnica

20 comúnmente empleada para observación de muestras al microscopio electrónico. Recientemente se han publicado estudios que muestran que los tratamientos con ultrasonidos de sepiolita de diferente origen generan suspensiones coloidales en las que debido a la desaglomeración de las fibras, el mineral posee un mayor grado de retención de sustancias químicas, como

25 por ejemplo azul de metileno o pesticidas, presentes o expresamente añadidas al medio (I. Künce, S. Sener, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 250–257; C. Maqueda, P. Partal, J. Villaverde, J.L. Perez-Rodriguez, *Applied Clay Science* 46 (2009) 289–295). Más recientemente se ha patentado el empleo de ultrasonidos para formar dispersiones estables de nanotubos o nanofibras de

30 carbono en presencia de sepiolita (WO2011070208). En esta última patente se usa sepiolita de grado reológico que facilita la preparación de las dispersiones de los materiales filamentosos de carbono, aunque el uso de sepiolita de menor

grado de pureza o distinta granulometría puede hacerse mediante la previa preparación de un gel o dispersión acuosa mediante aplicación de ultrasonidos.

En la presente invención se emplean ultrasonidos en una primera etapa al objeto de obtener geles de sepiolita que en una segunda etapa, caracterizada
5 por tratamientos de secado, da lugar a xerogeles de sepiolita, en adelante el xerogel de la invención, capaces de generar sistemas coloidales estables de alta viscosidad en agua y otros líquidos polares cuando se redispersan aplicando cizalla al sistema. Si bien la generación de geles directamente por
10 aplicación de ultrasonidos a mezclas de sepiolita y agua es ya conocida, como se ha indicado anteriormente, se ha observado que esas dispersiones no son muy viscosas, mientras que la presente invención se caracteriza porque tras un proceso de secado del gel producido por ultrasonidos da lugar al xerogel de la invención, que redispersado aplicando cizalla produce geles estables y de gran
15 viscosidad. Las ventajas fundamentales del procedimiento de la invención frente al descrito en las patentes mencionadas anteriormente, se refieren al ahorro de tiempo y energía al sustituir la fase de molienda en húmedo por la simple aplicación de ultrasonidos. Además, el procedimiento de la presente invención permite incorporar aditivos con gran facilidad en la etapa de
20 tratamiento con ultrasonidos y que por tanto quedarán homogéneamente incorporados en la sepiolita en forma de xerogel que se obtiene por el procedimiento objeto de la presente invención.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

25 La presente invención proporciona un procedimiento de obtención de sepiolita en forma de xerogel, en adelante xerogel de la invención, el cual por redispersión en agua y aplicación de cizalla es capaz de producir coloides de elevada viscosidad y muy estables con el tiempo. Estos pueden ser empleados
30 como espesantes, en aplicaciones como pinturas y recubrimientos, aditivos y cargas de polímeros, composites, cementos y morteros, formación de nanocomposites poliméricos y heteroestructuras inorgánicas por asociación a

nanopartículas, así como su empleo en el atrapamiento y formulación de especies bioactivas, tóxicas o contaminantes para su liberación controlada o su inmovilización e inertización.

- 5 Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de xerogeles de sepiolita a partir de una dispersión del mineral sepiolita en agua que comprende las siguientes etapas:
- a) preparación de una dispersión del mineral sepiolita finamente dividido en agua mediante irradiación con ultrasonidos.
- 10 b) eliminación de al menos el 95% del líquido de la dispersión preparada en la etapa anterior para obtener un xerogel de sepiolita mediante métodos rápidos de secado.

Por dispersión en la presente invención se entiende por el fluido en cuya masa
15 está contenido uniformemente un cuerpo sólido en suspensión o en estado coloidal.

En una realización preferida, el mineral de sepiolita de partida tiene una riqueza
20 en dicho silicato igual o superior al 80%.

En otra realización más preferida, la sepiolita de partida tiene una granulometría con tamaño de partícula inferior a 5 mm.

En otra realización aún más preferida, la sepiolita de partida tiene una longitud
25 promedio de fibras inferior a 20 micrómetros.

En otra realización preferida, la concentración de sepiolita en la dispersión de la etapa a) está en el rango del 1 al 15%.

30 En otra realización preferida, la dispersión de sepiolita puede expresamente contener aditivos orgánicos o inorgánicos, en adelante el aditivo.

En otra realización más preferida, el aditivo puede ser una arcilla laminar o fibrosa.

5 En otra realización aún más preferida, el aditivo puede ser una arcilla de tipo esmectítico como la montmorillonita.

En otra realización igualmente aún más preferida, el aditivo puede ser una arcilla de tipo fibroso como la palygorskita.

10 En otra realización más preferida, el aditivo puede ser un óxido metálico en forma de partícula nano- o micro-métrica.

15 En otra realización más preferida, el aditivo puede ser un agente tensioactivo orgánico.

En otra realización más preferida, el aditivo puede ser un monómero o un polímero.

20 En una realización preferida la aplicación de ultrasonidos en la etapa a) se efectúa de forma pulsada en un sistema estático, siendo más preferiblemente realizada la irradiación de ultrasonidos mediante una sonda (punta) de ultrasonidos aplicando una radiación que se encuentra en un intervalo de energía entre 50 y 1000 J por gramo de dispersión, más preferentemente de 200 J por gramo de dispersión. Y aún más preferiblemente la irradiación de
25 ultrasonidos que se realiza de forma cíclica en pulsos de 5 a 20 segundos de irradiación, seguidos de 5 a 20 segundos de reposo y aún más preferiblemente en pulsos de 10 segundos de irradiación, seguidos de 10 segundos de reposo.

30 En otra realización preferida la aplicación de ultrasonidos se realiza en un sistema de ultrasonidos que permite la recirculación de una dispersión acuosa de sepiolita y en el que se emplea un sonotrodo como generador de la radiación. En una realización aún más preferida, la cantidad total de energía

ultrasonica aplicada se encuentra en un intervalo de 50 y 500 Ws/ml, esto es: watio.ssegundo/ml de la dispersión acuosa de sepiolita. En una realización aun más preferida, la cantidad total de energía ultrasónica aplicada es de 200 Ws/ml.

5

Estos tratamientos por ultrasonidos dan lugar a una dispersión o suspensión coloidal estable y homogénea de sepiolita en agua, típicamente en el rango de 1.000 y 30.000 cP (viscosidad Brookfield DV-II +Pro, disco RV03 a 5 rpm, 20°C) para suspensiones de sepiolita en agua con un contenido en sepiolita entre el 2 y el 6 por ciento en peso.

10

En una realización preferida, la etapa b) de secado para la obtención del xerogel de la invención que comprende la eliminación de al menos el 95% del medio líquido, se lleva a cabo por evaporación a temperatura que se encuentra entre los 70 °C y los 120 °C y a presión entre 0,8 y 1,2 bares.

15

En otra realización preferida la eliminación de al menos el 95% del medio líquido se realiza por filtración.

20 En otra realización preferida la eliminación de al menos el 95% del medio líquido se realiza por centrifugación.

En otra realización preferida la eliminación de al menos el 95% del medio líquido se realiza por evaporación forzada a presión reducida y a una temperatura superior a 25 °C.

25

En otra realización preferida la eliminación de al menos el 95% del medio líquido se realiza por liofilización en un intervalo de temperaturas entre -196 °C y -100 °C.

30

En otra realización preferida la eliminación de al menos el 95% del medio líquido se realiza mediante empleo de lechos fluidificados o fluidizados.

En otra realización preferida la eliminación de al menos el 95% del medio líquido se realiza por *spray-drier*.

- 5 En otra realización preferida la eliminación de al menos el 95% del medio líquido se realiza mediante empleo de un ciclón con un flujo de aire o gas inerte caliente.

10 En otra realización más preferida se pueden añadir a la dispersión previa a la eliminación de agua aditivos para ayudar al proceso de secado de la etapa b).

En otra realización más preferida se efectúa además una etapa de tratamiento en hidrociclón antes de pasar a la etapa b) al objeto de realizar una clasificación granulométrica más precisa.

15

El producto final obtenido mediante las etapas a) y b) es un xerogel de sepiolita que constituye igualmente un objeto de la presente invención y que se caracteriza por mantener la estructura cristalina y la morfología fibrosa del mineral de origen según se deduce de los difractogramas de Rayos X y de la observación mediante microscopía electrónica de transmisión, respectivamente.

20

Este xerogel se usa como producto dispersable en medios acuosos mediante cizalla, por su capacidad de generar productos estables de alta viscosidad.

25

El xerogel de la invención presenta características similares a la sepiolita de grado reológico de la patente de invención ES8505893 (02/08/1984) y otras relacionadas, siendo la ventaja de la presente invención que la preparación se realiza mediante el empleo de ultrasonidos en lugar de molienda convencional en distinto grado de humedad en el proceso de desaglomeración patentado por TOLSA.

30

En un modo de realización preferido, el procedimiento incluye, tras la etapa de eliminación de al menos el 95% del líquido de la dispersión, la redispersión del xerogel en agua a concentraciones comprendidas entre el 3% y el 6% bajo esfuerzo de cizalla, obteniéndose un producto estable de alta viscosidad.

5

En una realización más preferida, la redispersión del xerogel se realiza al 6% y bajo esfuerzo de cizalla alcanzándose viscosidades superiores a 10.000 centipoises según medida efectuada en viscosímetro Brookfield a 20°C, 5 rpm y empleando un huso de tipo helipath T-E.

10

El producto basado en sepiolita y obtenido mediante el procedimiento que incluye la redispersión del xerogel posterior a las etapas a) y b), constituye asimismo otro objeto de la presente invención.

15 Este producto basado en sepiolita puede utilizarse como espesante, en aplicaciones como pinturas y recubrimientos, aditivos y cargas de polímeros, composites, cementos, morteros, nanocomposites poliméricos, heteroestructuras inorgánicas por asociación a nanopartículas, atrapamiento y formulación de especies bioactivas para su liberación controlada o
20 atrapamiento y formulación de especies bioactivas para su inmovilización e inertización.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos,
25 componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

30

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Figura 1: Imagen obtenida por microscopía tipo FE-SEM en la que se observan las fibras del xerogel de sepiolita obtenida según se describe en el ejemplo 1.

Figura 2: Imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión en la que se observan las fibras del xerogel de sepiolita obtenida según se describe en el ejemplo 6.

MODO DE REALIZACION DE LA INVENCION

A continuación se ilustra la invención mediante unos ensayos, que ponen de manifiesto la especificidad y efectividad de los procedimientos de la presente invención para lograr los xerogeles de la invención con propiedades reológicas combinando las etapas que constan en la descripción de la invención.

Ejemplo 1. Preparación de un xerogel de sepiolita partiendo de una suspensión acuosa de un granular de sepiolita al 6% empleando un equipo de irradiación ultrasónica que opera en célula de flujo y secado al aire tras concentración por centrifugación.

Se mezclan 150 gramos de "sepiolita 30/60", producto suministrado por la empresa TOLSA S.A, de tamaño de partícula inferior a 0,6 mm, con 3 litros de agua desionizada. La suspensión resultante se somete a un tratamiento de ultrasonidos durante 600 segundos con una potencia de 1.000 W empleando un equipo Hielscher modelo UIP2000hd que emplea un sonotrodo BS2d34 (booster B2-1.8) operando en célula de flujo con sistema de recirculación provisto de una bomba que funciona en este caso a una presión de 2 bar, de manera que al sistema se le comunica una energía total de 200 Ws/ml lográndose la producción de una dispersión homogénea y estable. La viscosidad (Brookfield DV-II +Pro; disco RV03; 5 rpm, 25°C) de dicha dispersión resultante medida en ensayos repetidos está en el rango de 13.000 cP. El correspondiente xerogel de sepiolita se obtiene a partir de 120 g de esta dispersión, mediante eliminación mayoritaria del agua por centrifugación a 9.500 rpm durante 10 minutos y posterior secado al aire. La Figura 1 muestra el aspecto fibroso del xerogel resultante observado directamente por microscopía

electrónica de barrido – emisión de campo (FE-SEM) sin tratamientos de metalización de la muestra. La superficie específica (BET, N₂) del xerogel obtenido es 348 m²/g, más elevada que la del mineral de partida (280 m²/g). El contenido total en agua (coordinada, zeolítica y fisisorbida) del xerogel determinado por termogravimetría es 13,4% en peso. Este xerogel se redispersa en agua hasta un volumen final de 100 ml para formar una dispersión al 6% en peso aplicando cizalla por medio de un equipo ULTRATURRAX® T25 digital a 12.000 rpm durante 5 minutos. La viscosidad resultante Brookfield (24°C, 5 rpm) es de 3.100 cP (medida con disco RV03) y 20.000 cP (medida con Helipath T-E). No se observa sinéresis, es decir separación entre una fase acuosa y una fase dispersa de la arcilla, en la suspensión al cabo de 7 días de reposo.

Ejemplo 2. Preparación de un xerogel de sepiolita partiendo de una suspensión acuosa de un granular de sepiolita al 6% empleando un equipo de irradiación ultrasónica operando en célula de flujo y secado a 70°C.

Igual que ejemplo 1, pero realizando la etapa de secado a 70°C a presión atmosférica. El contenido total en agua (coordinada, zeolítica y fisisorbida) determinado por termogravimetría es 17,3% en peso. Este xerogel se redispersa en agua hasta un volumen final de 100 ml para formar una dispersión al 6% en peso aplicando cizalla por medio de un equipo ULTRATURRAX® T25 digital a 12.000 rpm durante 5 minutos. La viscosidad resultante Brookfield (viscosidad medida con equipo Brookfield DV-II +Pro y helipath T-E a 5 rpm, 20°C) es de 31.000 cP. No se observa sinéresis en la suspensión al cabo de 7 días.

Ejemplo 3. Preparación de un xerogel de sepiolita partiendo de una suspensión acuosa de un granular de sepiolita al 6% empleando un equipo de irradiación ultrasónica operando en célula de flujo, filtración a vacío y secado al aire.

Igual que ejemplo 1, pero se efectúa una filtración a vacío (presión: 0,1 a 300 mm Hg) en lugar de aplicar centrifugación para eliminar mayoritariamente el agua y se completa el secado al aire. El contenido total en agua (coordinada, zeolítica y fisisorbida) determinado por termogravimetría es 13,6% en peso.

5 Este xerogel se redispersa en agua con un volumen final de 100 ml para formar una dispersión al 6% en peso aplicando cizalla por medio de un equipo ULTRATURRAX T25 digital a 12.000 rpm durante 5 minutos. La viscosidad resultante Brookfield (19,5°C, 5 rpm, helipath T-E) es de 23.000 cP. No se observa sinéresis en la suspensión al cabo de 7 días.

10

Ejemplo 4. Preparación de un xerogel de sepiolita partiendo de una suspensión acuosa de un granular de sepiolita al 6% empleando un equipo de irradiación ultrasónica operando en célula de flujo y secado por evaporación a vacío a 70°C.

15 Igual que ejemplo 1, pero la etapa de concentración y secado se efectúa por evaporación a vacío (presión: 5-20 mm Hg) a 70°C. Este xerogel se redispersa en 100 ml de agua para formar una dispersión al 6% en peso aplicando cizalla por medio de un equipo ULTRATURRAX T25 digital a 12.000 rpm durante 5 minutos. La viscosidad resultante Brookfield (19,5°C, 5 rpm, helipath T-E) es de

20 29.000 cP. No se observa sinéresis en la suspensión al cabo de 7 días.

Ejemplo 5. Preparación de un xerogel de sepiolita partiendo de una suspensión acuosa de un granular de sepiolita al 6% empleando un equipo de irradiación ultrasónica operando en célula de flujo y secado por

25 **liofilización.**

Igual que en el ejemplo 1, pero la etapa de secado se efectúa congelando a -20°C la suspensión que se somete a liofilización a la temperatura aproximada de -196°C empleando un equipo Telstar Cryodos 80. El contenido total en agua (coordinada, zeolítica y fisisorbida) determinado por termogravimetría es

30 16,9% en peso. Este xerogel se redispersa en agua hasta un volumen final de 100 ml para formar una dispersión al 6% en peso aplicando cizalla por medio de un equipo ULTRATURRAX T25 digital a 12.000 rpm durante 5 minutos. La

viscosidad resultante Brookfield (19,5°C, 5 rpm, helipath T-E) es de 31.000 cP. No se observa sinéresis en la suspensión al cabo de 7 días.

Ejemplo 6. Preparación de un xerogel de sepiolita partiendo de una suspensión acuosa de un granular de sepiolita al 5% empleando un equipo de irradiación ultrasónica pulsada operando en un sistema estático y con secado al aire.

Se mezclan 100 ml de agua ultrapura o destilada con 5 gramos de sepiolita 30/60 y se irradia la mezcla con 20KJ en pulsos de 10 segundos de irradiación seguidos por 5 segundos de reposo. Para la irradiación se utilizó un equipo de ultrasonidos SONICS Vibracell VCX750 provisto de una punta Al-V-Ti de 13 mm de diámetro, que opera a una frecuencia de resonancia de 20 kHz. La dispersión obtenida se presenta en forma de gel consistente y espeso que se mantiene estable por tiempo de varios días (ausencia de sinéresis), con una viscosidad de 2.300 cP a 25°C, Brookfield 5 rpm, disco RV3. Una vez secada esta dispersión de la manera en que se describe en el ejemplo 3, se procede a redispersar el xerogel en agua al 3% en peso aplicando una cizalla por medio de un equipo ULTRATURRAX T25 digital a 12.000 rpm durante 5 minutos, observándose una viscosidad en torno a 2.200 cP (5 rpm, Brookfield, 25° C, disco RV3) que sube espontáneamente a 3.000 cP al cabo de 24 h. No se observa sinéresis en la suspensión al cabo de 3 días.

La observación por microscopía electrónica de barrido del residuo seco de una fracción de esta dispersión de arcilla después de diluida en 1.000 volúmenes de agua, presenta una imagen donde se aprecia una desagregación de las fibras de sepiolita indicando el efecto de la irradiación ultrasónica (Figura 2). La superficie específica (BET, N₂) del xerogel obtenido es del orden de 310 m²/g es decir mayor que la del mineral de partida (280 m²/g).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de xerogeles de sepiolita a partir de una dispersión del mineral sepiolita en agua caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- 5 a) preparación de una dispersión del mineral sepiolita finamente dividido en agua mediante irradiación con ultrasonidos.
- b) eliminación de al menos el 95% del líquido de la dispersión preparada en la etapa anterior para obtener un xerogel de sepiolita mediante métodos rápidos
- 10 de secado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la dispersión de la etapa a) se hace a partir de sepiolita que posee un grado de riqueza en dicho mineral superior a 80%.
- 15
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 caracterizado porque la dispersión de la etapa a) se hace a partir de sepiolita que presenta tamaño de partícula inferior a 5 mm.
- 20
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque la dispersión de la etapa a) se hace a partir de sepiolita que presenta longitud promedio de las fibras inferior a 20 micrómetros.
- 25
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque la dispersión de la etapa a) contiene una concentración en peso de sepiolita que está comprendida entre 1 y 15%.
- 30
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque la dispersión de la etapa a) se hace en presencia de un aditivo que se selecciona entre arcillas laminares, arcillas fibrosas, óxidos metálicos particulados nano- o micro-métricos, tensioactivos orgánicos, monómeros o polímeros.

7. Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque el aditivo es una arcilla laminar de tipo esmectítico como la montmorillonita.
- 5 8. Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque el aditivo es una arcilla fibrosa como la palygorskita.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado porque en la etapa a) la aplicación de ultrasonidos se efectúa
10 empleando un sistema estático.
10. Procedimiento según la reivindicación 9 caracterizado porque la aplicación de ultrasonidos se efectúa mediante una sonda.
- 15 11. Procedimiento según la reivindicación 10 caracterizado porque la aplicación de ultrasonidos se efectúa de forma pulsada.
12. Procedimiento según la reivindicación 11 caracterizado porque los pulsos de ultrasonidos se aplican de 5 a 20 segundos de irradiación seguidos
20 de 5 a 20 segundos de reposo.
13. Procedimiento según la reivindicación 12 caracterizado porque los pulsos de aplicación de ultrasonidos son de 10 segundos de irradiación seguidos de 10 segundos de reposo.
25
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9-13 caracterizado porque la energía aplicada está comprendida entre 50 y 1000 J por gramo de dispersión.
- 30 15. Procedimiento según la reivindicación 14 caracterizado porque la energía aplicada es de 200 J por gramo de dispersión.

- 16.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 caracterizado porque la aplicación de ultrasonidos se efectúa empleando un sistema de flujo que permite la recirculación de la dispersión de sepiolita.
- 5 **17.** Procedimiento según reivindicación 16 caracterizado porque la energía aplicada está comprendida entre 50 y 500 Ws/ml de la dispersión.
- 18.** Procedimiento según reivindicación 17 caracterizado porque la energía aplicada es de 200 Ws/ml de la dispersión.
- 10 **19.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 caracterizado porque la etapa b) de eliminación de la menos el 95% del líquido de la dispersión se efectúa mediante secado por evaporación.
- 15 **20.** Procedimiento según reivindicación 19 caracterizado porque el secado por evaporación se efectúa a temperatura entre 70 y 120 °C y presión entre 0,8 y 1,2 bar.
- 21.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18
20 caracterizado porque la etapa b) de eliminación del líquido de la dispersión se efectúa mediante filtración.
- 22.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18
25 caracterizado porque la etapa b) de eliminación del líquido de la dispersión se efectúa mediante centrifugación.
- 23.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18
caracterizado porque la etapa b) de eliminación del líquido de la dispersión se efectúa mediante evaporación forzada a presión reducida.
- 30

- 24.** Procedimiento según reivindicación 23 caracterizado porque la eliminación del líquido de la dispersión se efectúa mediante evaporación forzada a presión reducida a una temperatura superior a 25 °C.
- 5 **25.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-18 caracterizado porque la etapa b) de eliminación del líquido de la dispersión se efectúa mediante la utilización de un lecho fluidizado.
- 10 **26.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-18 caracterizado porque la etapa b) de eliminación del líquido de la dispersión se efectúa mediante liofilización en el intervalo de temperatura comprendido entre -100 y -70 °C.
- 15 **27.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-18 caracterizado porque la etapa b) de eliminación del líquido de la dispersión se efectúa mediante atomización asistida por spray.
- 20 **28.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-18 caracterizado porque la etapa b) de eliminación del líquido de la dispersión se efectúa mediante pulverización en ciclón de flujo.
- 25 **29.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 19-28 caracterizado porque previamente a la etapa de eliminación del líquido de la dispersión se añaden aditivos que favorecen dicho proceso.
- 30 **30.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 19-29 caracterizado porque, previamente a la etapa de eliminación del líquido de la dispersión se emplea un hidrociclón para proceder a una clasificación granulométrica.
- 31.** Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30, caracterizado porque tras la etapa de eliminación de al menos el 95% del

líquido de la dispersión se procede a una redispersión del xerogel en agua a concentraciones comprendidas entre el 3% y el 6% bajo esfuerzo de cizalla, obteniéndose un producto estable de alta viscosidad.

5 **32.** Procedimiento según la reivindicación 31 caracterizado porque la redispersión del del xerogel se realiza al 6% y bajo esfuerzo de cizalla alcánzandose viscosidades superiores a 10.000 centipoises según medida efectuada en viscosímetro Brookfield a 20°C, 5 rpm y empleando un huso de tipo helipath T-E.

10

33. Xerogel obtenido mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30.

15

34. Producto obtenido mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 31 a 32.

35. Uso del xerogel según las reivindicación 33 como producto dispersable en medios acuosos mediante cizalla, capaz de generar productos estables de alta viscosidad.

20

36. Uso del producto según la reivindicación 34 como espesante, en aplicaciones como pinturas y recubrimientos, aditivos y cargas de polímeros, composites, cementos, morteros, nanocomposites poliméricos, heteroestructuras inorgánicas por asociación a nanopartículas, atrapamiento y
25 formulación de especies bioactivas para su liberación controlada o atrapamiento y formulación de especies bioactivas para su inmovilización e inertización.

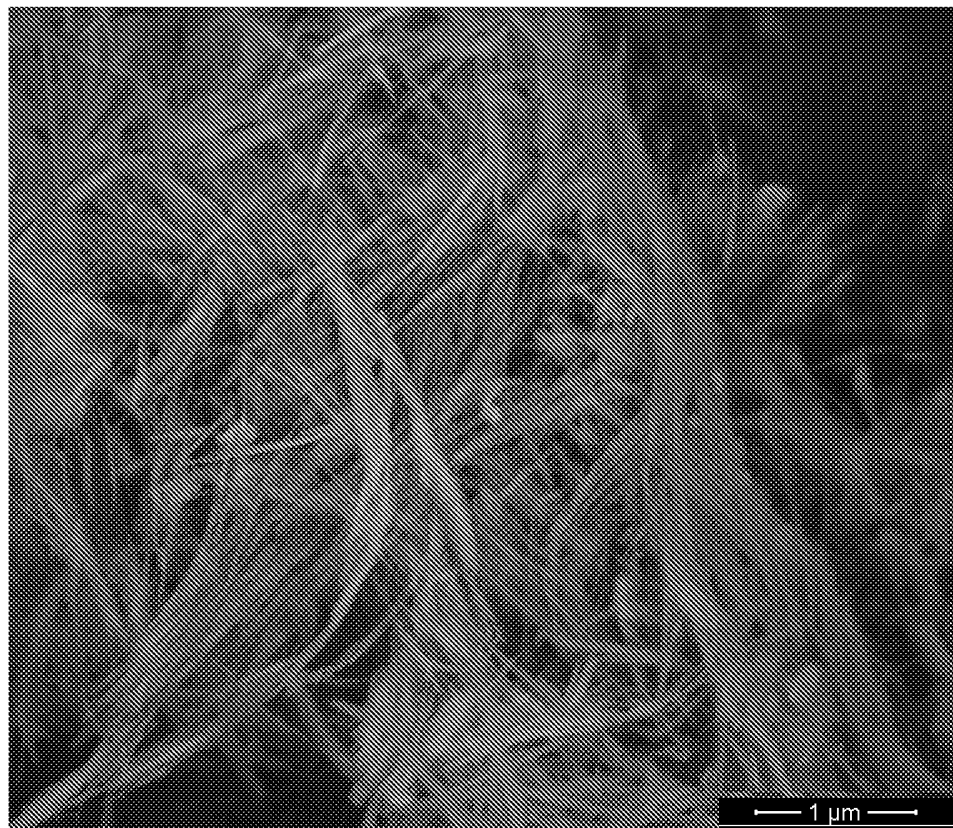


Figura 1

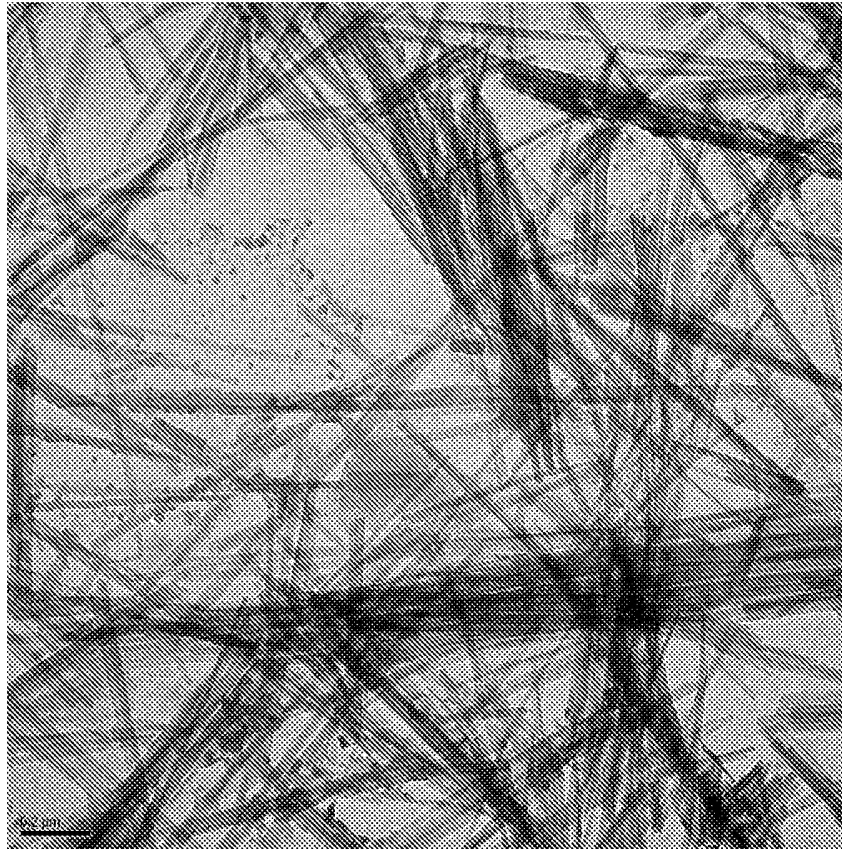


Figura 2

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES2014/070375

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

INV. C01B33/22 C01B33/36

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) **EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, CHEM ABS Data, COMPENDEX**

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	SIMONTON THOMAS C ET AL: "GELLING PROPERTIES OF SEPIOLITE VERSUS MONTMORILLONITE.", APPLIED CLAY SCIENCE 1988 MAY, vol. 3, no. 2, Mayo 1988 (05-1988), pages 165-176, XP002727056, DOI: 10.1016/0169-1317(88)90016-6 citado en la aplicación	1-30,33
Y	resumen	31,32, 34-36
Y	----- EP 0 170 299 A2 (TOLSA SA [ES]) 05 de Febrero de 1986 (05-02-1986) cited in the application	31,32, 34-36
A	citado en la aplicación reivindicaciones 1-14 ----- -/--	1,21,22

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>“A” documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>“E” solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>“L” documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>“O” documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>“P” documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>“T” documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>“X” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>“Y” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>“&” documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional 21 de Julio de 2014	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional 11 de Agosto de 2014
--	--

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional E P O	Funcionario autorizado
N° de fax	N° de teléfono

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES2014/070375

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	<p>MAQUEDA C ET AL: "Characterization of sepiolite-gel-based formulations for controlled release of pesticides", APPLIED CLAY SCIENCE NOVEMBER 2009 ELSEVIER LTD GBR, vol. 46, no. 3, Noviembre 2009 (2009-11), pages 289-295, XP002727057, DOI: 10.1016/J.CLAY.2009.08.019 citado en la aplicación página 290, columna izquierda, "2.2. Preparation of sepiolite gels and formulations"; "2.3. Formulations with freeze-dried gels"</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,33

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES2014/070375

EP 0170299	A2	05-02-1986	DE	3575413 D1	22-02-1990
			EP	0170299 A2	05-02-1986

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/ES2014/070375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B33/22 C01B33/36 ADD.				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, CHEM ABS Data, COMPENDEX				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	SIMONTON THOMAS C ET AL: "GELLING PROPERTIES OF SEPIOLITE VERSUS MONTMORILLONITE.", APPLIED CLAY SCIENCE 1988 MAY, vol. 3, no. 2, May 1988 (1988-05), pages 165-176, XP002727056, DOI: 10.1016/0169-1317(88)90016-6 cited in the application	1-30,33		
Y	abstract	31,32, 34-36		
Y	----- EP 0 170 299 A2 (TOLSA SA [ES]) 5 February 1986 (1986-02-05) cited in the application	31,32, 34-36		
A	abstract claims 1-14 ----- -/--	1,21,22		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.			
* Special categories of cited documents :				
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report			
21 July 2014	11/08/2014			
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Rigondaud, Bernard			

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/ES2014/070375

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>MAQUEDA C ET AL: "Characterization of sepiolite-gel-based formulations for controlled release of pesticides", APPLIED CLAY SCIENCE NOVEMBER 2009 ELSEVIER LTD GBR, vol. 46, no. 3, November 2009 (2009-11), pages 289-295, XP002727057, DOI: 10.1016/J.CLAY.2009.08.019 cited in the application page 290, left-hand column, "2.2. Preparation of sepiolite gels and formulations"; "2.3. Formulations with freeze-dried gels"</p> <p>-----</p>	1,33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/ES2014/070375

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0170299	A2	05-02-1986	DE 3575413 D1	22-02-1990
			EP 0170299 A2	05-02-1986
